

PUB-NO: DE004111231A1  
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 4111231 A1  
TITLE: Dense spherical powders mfd. by  
modified spraying technique - using high temp. stage  
after spraying to effect densification  
PUBN-DATE: October 15, 1992

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SCHUMACHER, MANFRED DR	DE

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NMI NATURWISSENSCHAFTL U MEDIZ	DE

APPL-NO: DE04111231

APPL-DATE: April 8, 1991

PRIORITY-DATA: DE04111231A (April 8, 1991)

INT-CL (IPC): B01J002/04

EUR-CL (EPC): B01D001/18 ; C01B013/34, C01G003/00 ,  
C01B013/14

US-CL-CURRENT: 505/951

## ABSTRACT:

Mfg. dense spherical powders (with a particle size range of the order of 0.05-5 microns) by modified spraying. The porous or hollow spherical powder produced is dried and then densified in a subsequent

high-temp. stage by the effect of a melt formed. This gives a fine particulate powder which has a high sintering activity and which may be amorphous or nanocrystalline. A device for carrying out the process has a high-temp. cell for densifying the powder particles via melt formation. The spray soln. is an aq. soln. of nitrates, chlorides and/or acetates. Alternatively, a non-aq. soln. may be used. As a further alternative, a suspension or a mixture of a suspension and a soln. may be used. The carrier gas may be oxidising, reducing or inert. The high-temp. cell may be resistance-heated, gas-heated, or heated by radiation, by a plasma, by a laser, or by an arc. An. aq. soln. is prep'd., contg. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O and Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. The soln. is converted into a mist using an ultrasonic atomiser. The droplets have a dia. of 1-5 microns. 1 kg of product is obtd. from 30 l of soln. The resulting particles have a dia. of 0.2-1 micron. Depending on the process conditions and the temp., the powder is either amorphous (T = 1200 deg. C) or partially crystalline (T = 1100 deg. C). USE/ADVANTAGE - Used to produce complex powders. The process is an improvement over methods such as spray-calcining, reaction spray-drying, spray-roasting and spray pyrolysis, in that it produces finer, denser particles. It is advantageous compared with soln. combustion techniques in that the prod. is homogeneous



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# (12) Offenlegungsschrift

(10) DE 41 11 231 A 1

(51) Int. Cl. 5:

B01J 2/04

DE 41 11 231 A 1

(21) Aktenzeichen: P 41 11 231.8  
(22) Anmeldetag: 8. 4. 91  
(23) Offenlegungstag: 15. 10. 92

(71) Anmelder:

NMI Naturwissenschaftl. u. Medizinisches Institut an  
der Universität Tübingen in Reutlingen, 7410  
Reutlingen, DE

(72) Erfinder:

Schumacher, Manfred, Dr., 7410 Reutlingen, DE

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von dichten, kugelförmigen Pulvern (im Partikelgrößenbereich von 0,05-5 µm) mit Hilfe eines modifizierten Sprühverfahrens

(55) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dichten, feinteiligen Pulvern ausgehend von einer Lösung oder Suspension, die mit Hilfe von Standardsystemen in Nebeltröpfchen zerstäubt werden, deren Tröpfchen in einem Heizsystem vom Lösungsmittel befreit werden und poröse Pulver oder Pulverteilchen mit Hohlkugelcharakter bilden, die in einer Zone hoher Temperatur durch teilweises oder vollständiges Aufschmelzen in dichte kugelförmige Partikel kristalliner, teilkristalliner oder amorpher Kristallstruktur umgewandelt werden.

DE 41 11 231 A 1

## Beschreibung

## A Stand der Technik

Verfahren, die von Lösungen ausgehen, werden allgemein zur Herstellung komplexer Pulver eingesetzt, die zwei oder mehr Komponenten enthalten. Infolge der homogenen Verteilung der Komponenten in der Lösung besitzen auch die Tröpfchen nach dem Sprühen der Lösung entsprechende Homogenität. Jedes entstehende Pulverteilchen enthält alle Komponenten in der durch die Lösung vorgegebenen Zusammensetzung. Das beschriebene Verfahren wird als "Reaktionssprüh-trocknung", "Sprühkalzinieren", "Sprührosten", "Sprüh-pyrolyse" bezeichnet. Das entstehende Pulver hat Hohlkugelcharakter, die Partikelgröße kann bis zu 100 µm betragen. Das Pulver ist meist nicht ohne Mahlung weiterverarbeitbar. Diese Verfahren sind extrem energieaufwendig und deswegen unwirtschaftlich. Dagegen sind Flammenprozesse (Solution Combustion), z. B. das direkte Sprühen der Lösung in eine Flamme, eine sehr wirtschaftliche Verfahrenstechnik.

Allerdings besitzen sie den bedeutenden Nachteil, daß infolge des räumlich eng begrenzten und radial inhomogenen Temperaturprofils ein hoch inhomogenes Pulver, meist bestehend aus Zwischen- und Endprodukten, entsteht.

## B Erfindung

30

Der Sprühnebel wird mit Einstoff-, Zweistoffdüse, Ultraschallzerstäuber oder sonstigen Standardverfahren aus Suspensionen oder wie chemisch erforderlich zusammengesetzten Lösungen erzeugt. In einer ersten Temperaturzone wird das Lösungsmittel verdampft und ein Vorpulver gewonnen. Dieses Vorpulver wird in einer zweiten Temperaturzone soweit umgewandelt, daß die flüchtigen Komponenten ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{Cl}$  etc.) bis auf einen unbedeutenden Anteil entfernt sind.

40

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu finden, das dichte Partikel chemisch und kristallographisch homogen erzeugt. Die Erfindung besteht in einer Kombination des Sprühprozesses mit einem Schmelzverdichtungsprozeß.

45

Dabei sind die homogenen Eigenschaften der aus Lösungen oder Suspensionen entstandenen Partikel wie auch die Umwandlung und das Schmelzverdichten und Homogenisieren der Einzelpartikel die wesentlichen Verfahrensschritte.

50

In diesem Zustand entstandenen Hohlkugelpartikel werden nun durch die letzte Temperaturzone geführt, die das Pulver zumindest teilweise aufschmelzt und so für ein Verdichten des Pulvers sorgt. Diese Schmelzzone kann eine widerstandsbeheizte, gasbeheizte, laser-, plasma- oder lichtbogenbeheizte Zone der Anlage sein. Ihr folgt noch die Pulverzelle, in der das Pulver vom Gasstrom getrennt und aufgesammelt wird.

55

## C Ausführungsbeispiele

60

C1: Ausführungsbeispiel 1: Supraleitungspulver  
 $\text{YBaCuO}$ 

Eine Lösung der Komponenten  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wird mit destilliertem Wasser als Lösungsmittel hergestellt. Die Lösung wird mittels Ultraschallzerstäuber in einen Nebel umge-

wandelt. Die Tröpfchen besitzen einen Durchmesser zwischen 1 und 5 µm, 30 l Lösung besitzen einen Produktanteil von ca. 1 kg. Die sich ergebenden Partikel besitzen Durchmesser zwischen 0,2 und 1 µm. Je nach Prozeßführung und Temperatur in der Endstufe sind die Pulver amorph ( $T = 1200^\circ\text{C}$ ) oder teilkristallin ( $T = 1100^\circ\text{C}$ ).

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von dichten, kugelförmigen Pulvern (im Partikelgrößenbereich von 0,05 – 5 µm) mit Hilfe eines modifizierten Sprühverfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß das nach dem Sprühprozeß getrocknete poröse oder hohlkugelige Pulver in einem anschließenden Hochtemperaturschritt durch die Wirkung einer gebildeten Schmelze verdichtet, und daß sich ein feinteiliges, hochinteraktives, amorphes oder nanokristallines Pulver ergibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung von Nitraten, Chloriden und/oder Acetaten verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine nichtwässrige Lösung verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Sprühflüssigkeit eine Suspension verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Sprühflüssigkeit eine Mischung von Lösung und Suspension verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägergas so eingestellt wird, daß es reduzierend wirkt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägergas so eingestellt wird, daß es oxidierend wirkt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägergas inert ist.
9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 – 8 mit einer widerstandsbeheizten Hochtemperaturzelle zur Schmelzverdichtung der Pulverteilchen.
10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 – 8 mit einer gasbeheizten Hochtemperaturzelle zur Schmelzverdichtung der Pulverteilchen.
11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 – 8 mit einer strahlungsbeheizten Hochtemperaturzelle zur Schmelzverdichtung der Pulverteilchen.
12. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 – 8 mit einer plasma-beheizten Hochtemperaturzelle zur Schmelzverdichtung der Pulverteilchen.
13. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 – 8 mit einer laserstrahlbeheizten Hochtemperaturzelle zur Schmelzverdichtung der Pulverteilchen.
14. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 – 8 mit einer lichtbogenbeheizten Hochtemperaturzelle zur Schmelzverdichtung der Pulverteilchen.